

УДК 615.1: 66.06: 504.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.161208

## Розробка хімічних методів індивідуальної дезактивації фосфорорганічних сполук

Л. М. Вахітова, В. І. Бессарабов, Н. А. Таран, Г. І. Кузьміна, В. С. Дерипапа, Г. В. Загорій, А. Ф. Попов

На прикладі деконтамінації параоксону (О,О-діетил-О-4-нітрофеніл-фосфату) та метилпаратіону (О,О-диметил-О-4-нітрофенілтіофосфату) з твердих поверхонь (металу, тканини, пластику) досліджено методи індивідуального знезараження фосфорорганічних естерів нервово-паралітичної дії. Як дегазаційні системи було вивчено суміші гідропериту, борної кислоти, цетилпіридиній хлориду та монтморилонітової наноглини. Показано, що застосування міцелярної системи разом з наноглинами суттєво підвищує ступінь адсорбції фосфорорганічних субстратів із зараженої поверхні. При цьому присутність у системах з гідроперитом активатора (борної кислоти) сприяє збільшенню швидкості реакції у міцелярному середовищі майже у 20 разів в порівнянні з системами без активації.

Встановлено, що у досліджених міцелярних системах зберігається супернуклеофільність НОО<sup>-</sup>-аніону по відношенню до електрофільних субстратів – параоксону та метилпаратіону. Зроблено висновок, що присутність монтморилоніту (натрій- та органомодифікованого) збільшує величину  $\alpha$ -ефекту, як у системах тільки з гідроперитом, так і в системах з активатором борною кислотою.

Встановлено ефект прискорення похідними монтморилоніту процесу розкладання фосфорорганічних субстратів в міцелярному середовищі. Цей факт може бути використаний при конструюванні «зелених» деконтамінаційних систем швидкої дії.

Аналіз даних щодо швидкості дезактивації параоксону та метилпаратіону на твердих поверхнях в досліджених міцелярних деконтамінаційних системах дозволив обрати як оптимальну систему на основі гідропериту, борної кислоти, цетилпіридиній хлориду та органомодифікованого монтморилоніту.

Порівняно періоди напіврозпаду параоксону та метилпаратіону у досліджених міцелярних системах з відомими й застосованими в підрозділах НАТО деконтамінаційними системами. Зроблено висновок, що швидкості деконтамінації в запропонованих системах є вищими, або не поступаються швидкостям в відомих системах. При цьому запропоновані системи на основі твердого джерела пероксиду водню мають переваги з точки зору екологічної безпеки, технологічності, стабільності.

Параметри швидкості деконтамінації й ступеню розпаду параоксону та метилпаратіону дозволяють рекомендувати досліджені міцелярні системи як перспективні для індивідуальної дезактивації фосфорорганічних сполук.

*Розробка швидкодіючих деконтамінаційних рецептур, м'яких за характером дії на організм людини та екологічно безпечних, є необхідним та актуальним завданням у низці технологічних рішень зі знешкодження токсичних фосфорорганічних субстратів, таких як пестициди, компоненти хімічної зброї та активні фармацевтичні інгредієнти*

*Ключові слова: деконтамінаційна система, пероксид водню, пероксисольват карбаміду, параоксон, метилпаратіон, пероксоборат, дезактивація, фосфорорганічні сполуки*

## **1. Вступ**

Особливо небезпечні речовини фосфорорганічної природи (ФОС) представляють реальну загрозу для здоров'я людини та навколишнього середовища. Багато активних інгредієнтів пестицидів є відомими або можливими канцерогенами, мають гостру або хронічну токсичну дію, пригнічують імунітет, викликають порушення ендокринної, центральної та периферичної нервової систем [1]. Відомо також, що ФОС негативно впливають на репродуктивну функцію, призводять до внутрішньоутробних порушень розвитку плода і становлять підвищену небезпеку для дітей [2].

Як основні галузі застосування ФОС слід визначити: пестициди у сільському господарстві (параоксон (РО), метилпаратіон (МР), діазинон, хлорофос, гліфосат); компоненти хімічної зброї (зарин, зоман, VX-гази); активні фармацевтичні інгредієнти (армін, нібуфін) [3–6].

У 1993 році була підписана міжнародна Конвенція про заборону розробку, виробництво, накопичення і застосування хімічної зброї та про її знищення [7], згідно якої планувалося знищити існуючі запаси до 2007 року. Крім того, було прийнято ряд директив [3, 4], що регламентують асортимент пестицидів фосфорорганічної природи, а також порядок застосування, обігу, утилізації, заходів з безпеки.

Однак великі запаси заборонених пестицидів та бойових отруйних речовин існують і сьогодні [1]. Така ситуація призводить до того що за різними оцінками отруєння ФОС є причиною щорічної смерті 200–300 тисяч чоловік у світі через забруднення ґрунтів і води, а також через ненавмисне вживання пестицидів [1, 8].

Крім того, зафіксовані випадки використання нервово-паралітичних агентів та інших ФОС в ході воєнних дій в Сирії (2017 р), терористичних актів в Мацумото та Токійському метро (1994 р., 1995 р.), Солсбері (2018 р.).

В зв'язку з цим, окрім проблеми масштабної промислової утилізації компонентів хімічної зброї та заборонених пестицидів, постає проблема ефективної деконтамінації та дегазації токсичних сполук, що утворюються при терористичних актах та аварійних ситуаціях на хімічних та фармацевтичних виробництвах.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Існуючі методи дезактивації ФОС можуть бути розділені на три категорії [1, 8, 9]:

1) фізична дезактивація охоплює пасивні методи, спрямовані на видалення забруднюючого агента з будь-якої даної поверхні (біотичної чи абіотичної). Фізичні способи полягають в адсорбції, розчиненні, випарюванні або вимиванні агента зі зберіганням його хімічної структури;

2) механічна дезактивація включає в себе процедури ізоляції отруйних речовин шляхом засипання ґрунтом чи іншим інертним матеріалом і застосовується у тих випадках, коли інші методи є недоступними;

3) хімічна дезактивація полягає у нейтралізації агента шляхом хімічних перетворень: гідроліз, алкоголіз, окислення, відновлення та ін.;

4) ферментативна дезактивація здійснюється з використанням ферментів, що забезпечують гідроліз ФОС.

Для більш ефективної та швидкої дегазації рекомендується поєднання фізичних та хімічних методів [1] – одночасне очищення та нейтралізація. Такий підхід має мінімізувати наслідки для здоров'я людини та екологічні ризики. Останні тенденції досліджень та розробок хімічного захисту від ФОС пов'язані із застосуванням нанотехнологій при конструюванні методів деконтамінації [1, 8]. Нанорозмірні матеріали, в т.ч. наноглини, мають значну площу поверхні для адсорбції отруйних речовин та каталітичну активність у процесах нуклеофільного заміщення [9].

Термін «індивідуальна деконтамінація» треба розуміти як дезактивацію забруднених ділянок тіла, одягу матеріалів та обладнання відразу після забруднення [10, 11].

Зазвичай індивідуальна деконтамінація потерпілих полягає в збиранні рідких крапель адсорбентами, митті водою з миючим засобом, хімічній нейтралізації наявними засобами [1, 9]. Весь цей комплекс процедур займає певний час, що може мати фатальні наслідки як для здоров'я так і для життя потерпілих.

З огляду на надзвичайну токсичність ФОС (табл. 1) одним з основних показників деконтамінаційної рецептури має бути швидкість хімічного розпаду субстрату. Серед основних технологічних підходів для руйнування ФОС найбільш популярними є лужний гідроліз із застосуванням гідроксиду натрію, окисне хлорування гіпохлоритом натрію [13], а також алкоголіз моноетаноламіном або бутилатом калію [14, 15].

Відомо, що знезараження розчином гіпохлориту натрію може використовуватися при концентрації 0,5 % для персоналу і 5 % для обладнання [16]. Такі низькі концентрації дезактиватора не забезпечують необхідної швидкості розпаду отруйної речовини, а її підвищення неможливо через сильний подразнюючий ефект щодо очей, шкіри, відкритих ран. Гідроксид натрію, в свою чергу, з помірними швидкостями розщеплює фосфорорганічні естери до відповідних фосфонових кислот, але викликає значні хімічні опіки шкіри та очей аж до незворотних наслідків. Поєднання гіпохлоритів та лугів (93% гіпохлориту кальцію та 7 % гідроксиду натрію) дає суміш, що характеризується високою ефективністю при знезараженні ФОС [17]. Для деконтамінації ФОС використовуються також фенолят натрію або крезолат натрію, хлораміни в спиртовому розчині, перманганату калію та ін. хімічні сполуки [15]. В табл. 2 представлено

склад комерційних дезактиваційних засобів, які використовуються в світовій практиці при зараженні фосфорорганічними отруйними агентами.

Таблиця 1

Оціночна токсичність \* загальних нервових агентів [12]

Токсична речовина	LD <sub>50</sub> (через шкіру), мг/кг ваги тіла	LC <sub>50</sub> , ppm	LC <sub>t50</sub> , мг хв/м <sup>3</sup>	IDLH, ppm
GA (табун)	1	2	100–400	0,03
GB (зарин)	1,7	1,2	50–100	0,03
GD (зоман)	0,35	0,9	25–70	0,008
GF	0,03	–	–	–
VX	0,01	0,3	5–50	0,002

Примітка: \* – LD<sub>50</sub> (через шкіру): середня смертельна (летальна) доза токсичної речовини, необхідна для того, щоб загинула половина членів випробуваної популяції; LC<sub>50</sub> (інгаляційний шлях): середня смертельна (летальна) концентрація токсичної речовини, необхідна для того, щоб загинула половина членів випробуваної популяції; LC<sub>t50</sub> (інгаляційний шлях): доза, яка приведе до сильних залишкових пошкоджень швидше, ніж до смерті; IDLH: концентрація токсину в повітрі, яка відразу ж небезпечна для життя і здоров'я

Таблиця 2

Системи деконтамінації для ФОС

Комерційна назва	Хімічний склад
DS2 [1]	70 % діетилентриамін, 28 % 2-метоксіетанол, 2 % гідроксид натрію
DF-200 [18]	четвертинні сполуки амонію, 8 % перекис водню, гліцерол діацетат
RSDL [19]	2,3-бутандіон моноксим, Dekon 139, метиловий ефір поліетиленгліколю
M291 [17]	0,5 % гіпохлорита натрію, 1 % мильної води
IPP-95 [10]	хлорамін В, цинк оксид, стеарат магнію, цеоліт, стеарат магнію, сечовина, силіконова олія
IPP-8 [10]	етоксіетанол, ізопропанол, диметилформамід, сульфолан металевий натрій

Літературні джерела [10, 17, 18] свідчать про те, що зазвичай для деконтамінації ФОС використовують комбінацію фізичних та хімічних методів дезактивації. Як правило, на першому етапі субстрат адсорбують землею Фуллера чи іншими адсорбентами (глинами, серветками). Потім зібраний матеріал обробляють деконтамінаційними системами для нейтралізації отруйної речовини [21, 22].

Загальними недоліками наведених способів хімічної детоксикації є: токсичність застосовуваних матеріалів, багатокомпонентний склад (деякі системи поставляються у вигляді двох-трьох компонентів), невисока реакційна здатність дегазаторів. Збільшити швидкість розкладання ФОС можливо шляхом застосування  $\alpha$ -нуклеофілів [3, 4, 20], типовим представником яких є пероксид аніон  $\text{HO}_2^-$  та його похідні – пероксоаніони.

Крім високої реакційної здатності пероксид водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), як дегазуючий агент, забезпечує універсальність дії за нуклеофільним та окислювальним механізмами і задовольняє основним нормам і вимогам «зелених» технологій, так званих «Decon Green» систем [3]. Використання твердих джерел пероксиду водню – пероксисольватів, реакційна здатність яких по відношенню до ФОС була детально вивчена [3, 23], відкриває нові перспективи для створення ефективних деконтамінаційних систем тривалого зберігання.

Дослідження у запропонованому напрямку є перспективними в комплексі боротьби з загрозами підвищення рівня терористичних актів із застосуванням фосфорорганічних агентів. Крім того, існує необхідність утилізації заборонених пестицидів фосфорорганічної природи, ліквідації наслідків техногенних аварій та впровадження ефективних способів очищення технологічного обладнання хімічних та фармацевтичних підприємств.

### **3. Мета та задачі дослідження**

Метою дослідження є пошук оптимальної «Decon Green» системи для швидкого та ефективного розкладання параоксону (PO) та метилпаратіону (MP) методами фізичної та хімічної дезактивації із застосуванням пероксисольвату карбаміду та монтморилонітових наноглин.

Поставлена мета передбачає вирішення таких завдань:

- визначити вплив борної кислоти та наноглин на швидкість розкладення PO та MP із застосуванням міцелярних деконтамінаційних систем на основі пероксисольвату карбаміду;
- дослідити вплив міцелярної деконтамінаційної системи на дезактивацію PO та MP на металевих, пластикових та тканинних поверхнях.

### **4. Матеріали та методи дослідження кінетики розкладання метилпаратіона**

#### **4.1. Матеріали та обладнання, використані у експерименті**

Використовували цетилпіридиній хлорид (CPCI) (Dishman Pharmaceuticals and Chemicals, Індія), метилпаратіон та параоксон (Sigma-Aldrich, Inc., Німеччина), луг  $\text{KOH}$  (Lachema, Чеська Республіка), гідроксикарбонат амонію  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (ВАТ «Башкирська содова компанія», РФ), 1,4-діоксан (Alfa Aesar, Німеччина), борну кислоту  $\text{B}(\text{OH})_3$  (Shanghai Yixin Chemical Co., Ltd., КНР) без попереднього очищення. Як наноглини використовували монтморилоніт, модифікований катіонами талового біс-гідроксиетилметиламонія, Garamite 7303 та немодифіковану бентонітову глину Cloisite  $\text{Na}^+$  (BYK Additives & Instruments, Велика Британія). Для приготування розчинів використовували високочисту воду 1 класу.

Пероксид водню («чда») у вигляді 33 % водного розчину попередньо переганяли в вакуумі (5 мм рт. ст.). Пероксисольват карбаміду (гідроперит,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (UHP)) отримували за відомою методикою [24].

Для проведення кінетичного дослідження використовували таке обладнання: рН-метр «рН-150 МИ» (ТОВ «Вимірювальна техніка», Російська Федерація); скануючий УФ-спектрофотометр «OPTIZEN POP» (Mecasys, Південна Корея).

#### 4. 2. Приготування деконтамінаційних композицій

Деконтамінаційну композицію готували шляхом перетирання компонентів (табл. 3) в необхідному співвідношенні на шаровому вібраційному млині МЛ-1 при температурі 20 – 25 °С протягом 5 – 10 хв. до розміру часток 50 – 80 мкм.

Таблиця 3

Склад деконтамінаційних композицій

№ композиції Склад	1	2	3	4	5	6
Пероксисольват карбаміду (UHP)	+	+	+	+	+	+
Борна кислота	–	+	–	–	+	+
Garamite 7303	–	–	+	–	+	–
Cloisite $\text{Na}^+$	–	–	–	+	–	+
Цетилпіридиній хлорид	+	+	+	+	+	+
Гідроксид калію	+	+	+	+	+	+

Готову суміш дозованої маси зберігали у герметичному скляному чи пластиковому посуді при відсутності дії прямого сонячного випромінювання. Перед використанням дозу суміші пересипали у скляну або пластикову ємність, додавали необхідну кількість води, нагрітої до 50 °С, перемішували до повного розчинення компонентів та використовували для знезараження токсичних хімічних речовин.

#### 4. 3. Забруднення поверхонь

Порівняння ефективності знезараження було проведено для модельних субстратів – РО (О,О-діетил-О-4-нітрофенілфосфат) та МР (О,О-диметил-О-4-нітрофенілтіофосфат).

Як тестові поверхні було використано пластини зі сталі, пофарбовані фарбою ХП-799, з полістиролу та хірургічний пластр 3М MicroPore™, який можна розглядати як імітацію поверхні шкіри.

Поверхні було забруднено краплями РО та МР в горизонтальному положенні пластин. Речовини наносили у кількості 0,02 мл, що відповідало концентрації забруднення 2,48 г/м<sup>2</sup> для РО та 2,72 г/м<sup>2</sup> для МР.

Зразки зберігали не більше 30 хв в умовах сухого боксу.

#### 4. 4. Проведення деконтамінації

Процедури дезактивації виконувалися на забруднених поверхнях, розташованих горизонтально. Готували розчин 20 г деконтамінаційної композиції у 150 мл води. В розчин поміщали забруднений зразок та визначали швидкість розкладення ФОС. Контроль процесу здійснювали за кількістю 4-нітрофенолят-аніону у реакційному розчині методом УФ-спектроскопії при  $\lambda=405$  нм через певні проміжки часу методом відбору проб з реакційної маси. Для відбору проби з деконтамінаційної системи, які містять глини, використовували тefлонові шприцеві фільтри з діаметром пор 0,45 мкм.

#### 4. 5. Методика кінетичних вимірювань

Всі розчини деконтамінаційних композицій (№ 1–№ 6, табл. 3) готувалися на високочистій воді 1 класу безпосередньо перед кожною серією кінетичних вимірювань.

Окремими дослідями було встановлено, що протягом 5 годин (часу достатнього для кінетичних вимірювань в межах однієї серії) побічний процес розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  в лужних умовах не спостерігається. Не було виявлено також і реакції окислення 4-нітрофенолу, що виділяється протягом перебігу цільової реакції. Внесок реакції лужного гідролізу складав не більше 5% від загальної витрати субстрату.

Контроль за ходом реакції здійснювали спектрофотометрично при  $\lambda=405$  нм та  $T=25^\circ\text{C}$  за зміною поглинання 4-нітрофенолят-іону у часі в концентраційних умовах  $[\text{HOO}^-] \gg [\text{S}]$ . Початкова концентрація субстрату  $[\text{S}]$  складала  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ , а ступінь його перетворення перевищувала 80 %. Кінетичні результати, представлені далі, є середнім результатом трьох кінетичних вимірювань, середньостатистична похибка яких не перевищує  $\pm 10\%$ .

### 5. Результати нуклеофільного розкладання параоксону та метилпарагіону

#### 5. 1. Обґрунтування вибору деконтамінаційної системи

Для реалізації мети, поставленої в цьому дослідженні, було вивчено кінетику розкладання РО та МП за нуклеофільним механізмом в деконтамінаційних системах, які відповідали наступним умовам:

- комерційна доступність та висока реакційна здатність використовуваних реагентів;
- універсальність хімічного дії по відношенню до різних класів отруйних речовин (розкладання за нуклеофільним та окислювальним механізмами);
- відсутність спеціальних умов застосування (температура, тиск та ін.);
- висока ступінь екологічної безпеки як по хімічним компонентам системи, так і по продуктам розкладання ФОС;
- можливість застосування для видалення отруйної речовини з поверхні шкіри потерпілих людей;
- хімічна стабільність в процесі зберігання та транспортування.

Як деконтамінаційну було обрано систему, яка максимально задовольняє наведеним вище вимогам: гідроперит/борна кислота/цетилпіридиній хлорид.

Для підсилення адсорбції фосфорорганічних субстратів з забруднених поверхонь та розчинності у деконтамінаційну систему додавали наноглини Garamite 7303 чи Cloisite Na<sup>+</sup>. Вибір компонентів системи не є випадковим й ґрунтується на результатах досліджень [3, 25–27].

Нуклеофіл – гідроперит (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, УНР). Відомо, що пероксид водню, у вигляді H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, НОО<sup>-</sup>-аніона та пероксоаніонов забезпечує високу реакційну здатність і універсальність дії по відношенню до субстратів-екотоксикантів двох основних типів – аналогів іприту та сполук п'ятивалентного фосфору [25]. Однак використання для прикладних цілей концентрованих водних розчинів H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> створює додаткові ризики при зберіганні і транспортуванні, а також в роботі при мінусових температурах. Тому в якості альтернативних джерел H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> доцільно використовувати тверді (безводні) реагенти, такі як гідроперит, який представляє собою нетоксичну, стабільну при зберіганні кристалічну речовину, що промислово випускається.

Присутність у деконтамінаційній композиції лугу (KOH, NaOH) є необхідною умовою для генерації у розчині CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup> нуклеофілу – НОО<sup>-</sup>-аніону:



Саме НОО<sup>-</sup>-аніон є відповідальним за константу швидкості розкладання субстратів ( $k_i$ ) в досліджуваних системах згідно з рівнянням:

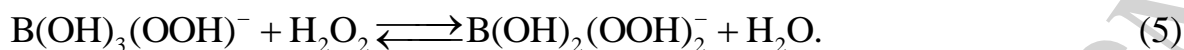
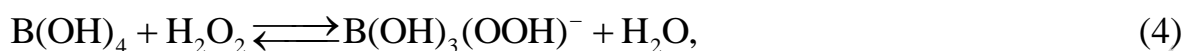
$$k_i = k_{\text{НОО}^-} \cdot [\text{НОО}^-]_0 = k_{\text{НОО}^-} \cdot \frac{K_a}{K_a + a_{\text{H}^+}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0, \quad (2)$$

де  $[\text{НОО}^-]_0$  – початкова концентрація гідро пероксид-аніону;  $k_i$  (с<sup>-1</sup>) – різниця констант ( $k'_{\text{НОО}^-} - k'_{\text{НО}^-}$ ), що характеризує внесок розкладання субстратів НОО<sup>-</sup>-аніоном;  $k'_{\text{НО}^-}$  (с<sup>-1</sup>) та  $k_{\text{НОО}^-}$  (с<sup>-1</sup>) – спостережувані констант швидкості лужного гідролізу та пергідролізу;  $k_{\text{НОО}^-}$ , (М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>) – константа швидкості другого порядку пергідролізу;  $K_a$  – константа кислотно-основної іонізації H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Активатор – борна кислота (В(ОН)<sub>3</sub>). Для прискорення розкладу отруйних речовин за окислювальним механізмом пероксид водню, як правило, активують карбонатами, боратами, молібдатами з метою отримання більш реакційноздатних пероксоаніонів. Додавання у розчин УНР борної кислоти при рН 6–14 сприяє утворенню пероксоаніонів: монопероксоборату – В(ОН)<sub>3</sub>(ООН)<sup>-</sup> (МРВ) та дипероксоборату – В(ОН)<sub>2</sub>(ООН)<sub>2</sub><sup>-</sup> (ДРВ), відповідно до рівнянь:







Рівняння для розрахунку внеску маршрутів нуклеофільного заміщення різними аніонами має вигляд:

$$\begin{aligned} k_i &= k_{\text{obs}} - (k'_{\text{HO}^-} + k'_{\text{HOO}^-}) = \\ &= k_{\text{MPB}} \cdot [\text{B(OH)}_3(\text{OOH})^-] + k_{\text{DPB}} \cdot [\text{B(OH)}_2(\text{OOH})_2^-]. \end{aligned} \quad (6)$$

де  $k_{\text{obs}} (\text{с}^{-1})$  – спостережувана константа швидкості у системі  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{B(OH)}_3$ ;  $k_{\text{MPB}} (\text{M}^{-1}\text{с}^{-1})$  та  $k_{\text{DPB}} (\text{M}^{-1}\text{с}^{-1})$  – константи швидкості другого порядку для пероксоаніонів  $\text{B(OH)}_3(\text{OOH})^-$  та  $\text{B(OH)}_2(\text{OOH})_2^-$  відповідно.

Відомо, що нуклеофільна реакційна здатність генерованих пероксоборат-аніонів по відношенню до МР перевершує таку для  $\text{HOO}^-$ -аніону: МРВ в  $\sim 2$  рази, а ДРВ в  $\sim 10$  разів [3].

Детергент – цетилпіридиній хлорид ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$ ). Для збільшення розчинності субстратів у водних реакційних середовищах дезактивацію проводять в нанорозмірних полікомпонентних системах: мікроемульсіях, міцелах різної природи, водно-спиртових сумішах у присутності детергентів [25]. Щоб забезпечити ефективний перебіг нуклеофільних процесів в міцелярних розчинах як детергент застосовують катіонні поверхнево-активні речовини. Аніонні детергенти уповільнюють нуклеофільні реакції в досліджуваних системах, а нейтральні не роблять істотного впливу на швидкість хімічних перетворень.

Наноглини – монтморилоніт, модифікований катіонами талового біс-гідроксиетилметиламонія (Garamite 7303) та бентонітова глина Cloisite  $\text{Na}^+$ . Завдяки наноструктурній організації та шаруватій побудові, наноглини характеризуються значною площею поверхні (за різними оцінками  $400 - 900 \text{ м}^2/\text{г}$ ) й можуть виступати сорбентами для органічних молекул.

Вибір параоксона та метилпаратіона як модельних субстратів обумовлений тим, що вони є пестицидами фосфорорганічної природи та аналогами бойових отруйних речовин (GB і VX). Незважаючи на це, реакційна здатність РО та МР в нуклеофільних процесах за участю пероксоаніонів вивчена недостатньо і вимагає необхідної деталізації для конструювання ефективних та екологічно безпечних деконтамінаційних рецептур.

### 5. 1. Міцелярний каталіз пергідролізу параоксону та метилпаратіону

Перетворення РО та МР в системі  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{OH}^-$  (№ 1, 3, 4, табл. 3) здійснюються за двома механізмами: пергідроліз за участю генерованого  $\text{HOO}^-$ -аніону; лужний гідроліз  $\text{HO}^-$ -аніоном.

При спільній присутності в розчині пероксиду водню і борної кислоти  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{B}(\text{OH})_3 / \text{OH}^-$  (№ 2, 5, 6 табл. 3) до гідролізу й пергідролізу додаються маршрути за участю пероксоболатів МРВ та ДРВ (5).

Внесок процесу лужного гідролізу, як було показано раніше [25] в аналогічних нуклеофільних системах, є несуттєвим, тому не буде враховуватися далі при розгляді кінетичних результатів.

Дані кінетичних досліджень розкладання ПО та МР в системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{OH}^-$  (№ 1) і  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{B}(\text{OH})_3 / \text{OH}^-$  (№ 2) при рН 10, варіюванні концентрації  $[\text{CPCl}]$  і сталості  $[\text{HOO}^-] = 0,01 \text{ М}$  демонструють класичний міцелярний ефект – максимальний для систем, що містять  $\text{B}(\text{OH})_3$  (рис. 1).

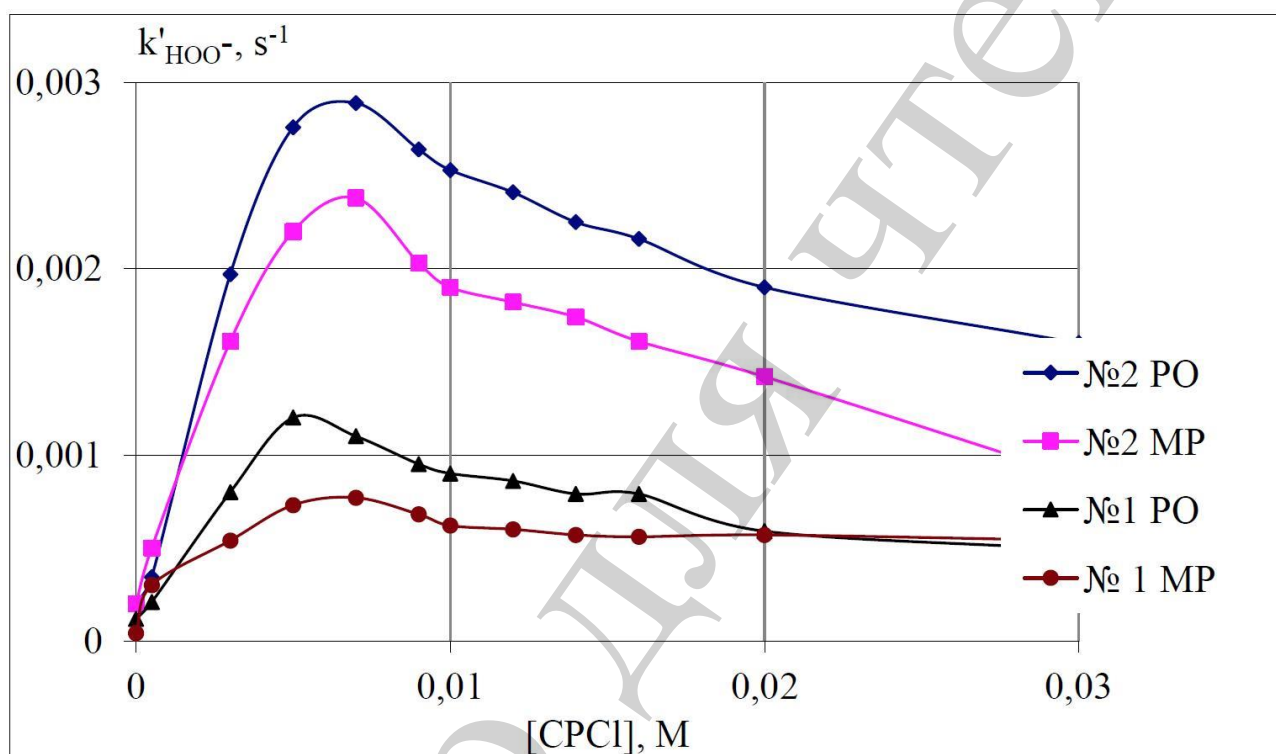


Рис. 1. Вплив концентрації цетилпіридиній хлориду ( $[\text{CPCl}]$ ) на швидкість розпаду параоксону (ПО) та метилпаратіону (МР) в системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{OH}^-$  (№ 1) та  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{B}(\text{OH})_3 / \text{OH}^-$  (№ 2) при рН=10,  $[\text{HOO}^-]=0,01 \text{ М}$ ,  $25^\circ \text{C}$

Математичну обробку отриманих результатів (рис. 1) було проведено в рамках кінетичної псевдофазної моделі:

$$k_{\text{HOO}^-} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = \frac{k_{\text{HOO}^-,w} + (k_{\text{HOO}^-,m} / V) K_S K_{\text{HOO}^-} D_n}{(1 + K_S D_n)(1 + K_{\text{HOO}^-} D_n)(1 + a_{\text{H}^+} / K_a')}, \quad (7)$$

де  $K_{\text{HOO}^-}$  та  $K_S$  – константи міцелярного зв'язування пероксоаніону та субстрату відповідно;  $k_{\text{HOO}^-}$ ,  $k_{\text{HOO}^-,m}$  – константи швидкості другого порядку пергідролізу субстратів у воді та міцелярній фазі відповідно;  $V$  – молярний об'єм цетилпіри-

диній хлориду;  $D_n$  – концентрація [CPCl] за вирахуванням значення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ).

Кінетична модель (7) дозволяє провести кількісну оцінку факторів, що визначають міцелярний ефект, та описати величину максимального прискорення наступним рівнянням:

$$\left( \frac{k_{obs}}{k_w} \right)_{\max} = \frac{k_{\text{HOO}^-,m}}{k_{\text{HOO}^-,w}} \cdot \frac{K_S K_{\text{HOO}^-}}{V(\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{\text{HOO}^-}})^2}. \quad (8)$$

Перший співмножник у правій частині ( $F_m$ ) характеризує вплив зміни мікрооточення реагентів при перенесенні реакції з об'ємної фази в міцелярну, а другий ( $F_c$ ) – ефект концентрування реагентів в міцелах.

Обробка даних рис. 1 відповідно до рівняння (7), дозволяє визначити кінетичні параметри міцелярного каталізу розкладення РО та МР індивідуальним  $\text{HOO}^-$ -аніоном (табл. 5, № 1), пероксоаніонами  $\text{B(OH)}_3(\text{OON})^-$  та  $\text{B(OH)}_2(\text{OON})_2^-$  (табл. 5, № 2).

Таблиця 5

Результати кількісного аналізу кінетичних даних пергідролізу параоксону та метилпаратіону в деконтамінаційних системах №1 і №2 з використанням рівнянь (7), (8)

№ системи	$k_{2M}^{\text{HO}} \cdot 10^3, \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$K_S, \text{ л/моль}$	$K_{\text{HOO}^-}, \text{ л/моль}$	$(k_{obs}/k_w)_{\max}$	$F_m$	$F_c$
Параоксон						
1	0,074	540	44	12	0,14	86
2	0,152	755	40	28	0,28	100
$\text{H}_2\text{O}_2$ –СТАВ*– $\text{OH}^-$ [28]	0,071	400	37	9	0,14	65
Метилпаратіон						
1	0,081	820	54	9	0,09	94
2	0,174	991	49	21	0,16	131

Примітка: \* – цетилтриметил амоній бромід

Слід зазначити, що параметри системи № 2 слід розглядати як значення, що надають якісне розуміння міцелярного каталізу, аніж кількісну його характеристику. Бо розкладання субстратів у системі з активатором  $\text{B(OH)}_3$  здійснюється за складними механізмами з участю мінімум трьох аніонів –  $\text{HOO}^-$ ,  $\text{B(OH)}_3(\text{OON})^-$  та  $\text{B(OH)}_2(\text{OON})_2^-$ . Тому застосування псевдофазної моделі (7), яка враховує нуклеофільне заміщення лише одним аніоном, не є коректним. Отримані результати дозволяють констатувати очікуване зниження константи швидкості другого порядку пергідролізу в міцелі ( $k_{\text{HOO}^-}$ ,  $\text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$ , № 1, табл. 5)).

Для нуклеофільного заміщення  $\text{HOO}^-$ -аніоном у воді ці величини дорівнюють  $0,54 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$  (для параоксона) та  $0,82 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$  (для метилпаратіону) Тим не менш, прискорення реакції для досліджених систем випадку становить 9–28 разів та обумовлено ефектом концентрування реагентів в міцелі ( $F_c$ ).

Отримані кінетичні результати свідчать про перспективність застосування міцелярних розчинів для дезактивації гідрофобних фосфорорганічних субстратів. З одного боку, в цих умовах спостерігається підвищення швидкості розкладання субстратів ( $(k_{\text{obs}}/k_w)_{\text{max}}$ , табл. 5). А с другого, значення констант міцелярного зв'язування РО і МР ( $K_S$ , табл. 5) та параметр  $F_c$  однозначно вказують на високий ступінь сольобілізації міцелами CPCL.

## 5. 2. Швидкість дезактивації параоксону та метилпаратіону

У табл. 7 наведено значення позірних констант швидкості другого порядку реакцій нуклеофільного заміщення РО та МР ( $k_{\text{HOO}^-}$ ,  $\text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) в досліджених реакційних середовищах (№ 1–№ 6, табл. 3). Вони розраховані, виходячи із загальної концентрацій  $\text{HOO}^-$ -аніону при фіксованому рН деконтамінаційної системи за рівнянням (2). Початкова концентрація гідропериту в деконтамінаційній системі дорівнювала  $0,1 \text{ М}$ , співвідношення компонентів складало  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[(\text{ВОН})_3]:[\text{CPCL}]:[\text{наноглина}]=1:1:0,05:0,1$  (за масою), а кількість луку КОН була такою, щоб рН водного розчину дорівнював  $10 \pm 0,2$ .

Величина  $k_{\text{HOO}^-}$  є бруutto-величиною, яка не ураховує розподілу по псевдофазам (в міцелі детергента або в об'ємі глини), а також вкладів маршрутів за участю утворених відповідно до рівнянь (4)–(5) пероксоаніонів. Такий підхід нам видається більш інформативним для порівняння швидкостей розкладання субстратів в динамічних середовищах, схильних до фазових і агрегаційних переходів з різними сольобілізаційними властивостями по відношенню до гідрофобних субстратів.

Таблиця 7

Швидкості дезактивації параоксону та метилпаратіону  $k_{\text{HOO}^-}$  ( $\text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) в деконтамінаційних системах № 1–№ 6

Деконтамінацій-на система	$k_{\text{HOO}^-}$ , метал	$k_{\text{HOO}^-}$ , полістирол	$k_{\text{HOO}^-}$ , тканина	$\tau_{1/2}$ , с*	$k_{\text{HOO}^-}/k_{\text{HO}^-}$
Параоксон					
1	3,74	4,31	3,96	29	27
2	16,0	18,3	17,2	21	114
3	8,01	7,45	7,01	48	50
4	9,24	7,21	8,34	44	55
5	21,7	23,1	22,5	16	150
6	19,4	20,6	23,0	17	140
Метилпаратіон					
1	2,94	3,36	2,57	39	32
2	12,2	14,4	13,9	27	150

3	6,01	5,93	5,21	63	64
4	7,34	5,81	7,96	51	78
5	16,7	17,1	19,4	20	197
6	16,1	18,6	20,5	20	204
ФОС типу VX					
Decon Green [29]: 0.75 M NaHCO <sub>3</sub> , 0.743г UHP, 1.0 мл t-BuOH, 1 мл H <sub>2</sub> O	–	–	–	450	–
M291 [17]	–	–	–	90	–
DS2 [1]	–	–	–	600**	–
DF-200 [18]	–	–	–	600***	–

Примітка: \* – розраховано для  $[UHP]=1\text{ M}$ ; \*\* – перетворення  $>99,9\%$ ; \*\*\* – перетворення  $97,8\%$

Для оцінки реакційної здатності дослідженої деконтамінаційної системи (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/(BOH)<sub>3</sub>/CPCL/наноглина) в табл. 7 наведені також кінетичні параметри розкладення ФОС типу VX відомими дезактивуючими агентами [1, 17, 29].

В табл. 7 присутні розрахунки  $\alpha$ -ефекту НОО<sup>-</sup>-аніону, який оцінюється як відношення  $k_{\text{НОО}^-}/k_{\text{НО}^-}$ . Значення  $k_{\text{НО}^-}$  – констант швидкості другого порядку лужного гідролізу дорівнюють 0,15 М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> для РО та 0,09 М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> для МР. Коректну оцінку  $\alpha$ -ефекту НОО<sup>-</sup>-аніону слід робити в деконтамінаційних системах № 1, № 3, № 4, у яких відсутній активатор (BOH)<sub>3</sub>. Значення  $\alpha$ -ефекту становить 27–78. Це означає, що НОО<sup>-</sup>-аніон в 100 разів більше реакційноздатний, ніж ОН<sup>-</sup>-аніон. Хоча  $pK_a$  першого з них майже на 4 одиниці менше  $pK_a$  другого.

Значення  $\alpha$ -ефекту для систем № 2, № 5, № 6 теж слід розглядати, як наявність супернуклеофільності (більш високої нуклеофільної реактивності, ніж це можна передбачити відповідно до його основності) пероксоаніонів В(ОН)<sub>3</sub>(ООН)<sup>-</sup> та В(ОН)<sub>2</sub>(ООН)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Дослідження цього питання в реакції розкладання МР міститься у роботі [3].

## 6. Обговорення результатів кінетичних досліджень

У досліджених міцелярних системах зберігається супернуклеофільність НОО<sup>-</sup>-аніону по відношенню до електрофільних субстратів РО та МР. При цьому можна констатувати, що присутність монтморилоніту (натрій- чи органомодифікованого) збільшує величину  $\alpha$ -ефекту, як у системах тільки с гідроперитом (пор. № 1 з № 3, № 4, табл. 7), так і в системах з активатором (BOH)<sub>3</sub> (пор. № 2 з № 5, № 6, табл. 7). Обсяг кінетичного експерименту не дає змоги відповісти на питання про причину прискорення реакції у присутності монтморилоніту. Серед основних гіпотез можуть бути припущення про вплив глини за трьома основними механізмами:

1) молекулярні взаємодії активних центрів монтморилоніта (центри Бренстеда-Льюїса) з утворенням Н-зв'язків зі стабілізацією перехідних станів інтермедіатів (характерні для  $S_N2$  механізму);

2) підвищення поляризованості ненасичених зв'язків  $P=O$  ( $P=S$ ) біля електрофільного центру;

3) каталітичний ефект в реакціях нуклеофільного заміщення.

Ці гіпотези потребують подальшого вивчення й розвитку.

Якщо розглядати системи з наноглинами як комбінацію фізичних та хімічних методів дезактивації ФОС, то проблема підбору оптимального сорбенту субстрату для проведення деконтамінаційних процедур може бути окремим науковим пошуком й потребує додаткових досліджень. При цьому необхідно також отримати більш детальну інформацію про вплив структури наноглин на швидкість процесу розкладання субстратів.

Вагомим результатом на користь міцелярних систем є той факт, що швидкість реакції у присутності  $(VOH)_3$  (система № 2, табл. 7) майже у 5 разів перевищує аналогічну величину для рецептур, де активатор є відсутнім (система № 1, табл. 7). Слід відмітити, що в літературі дуже обмежена інформація про нуклеофільну активність пероксоборатів [30]. Однак утворення пероксоборатів у дослідженому інтервалі рН 9–10, яке описується згідно з рівняннями (4), (5), є фактом незаперечним. Цей підхід широко використовується дослідниками для інтерпретації кінетичних закономірностей та механізму окиснення в системі  $H_2O_2/V(OH)_3$  біля електрофільних центрів [27]. Як правило, пероксоборати характеризуються високою реакційною здатністю, яка на три-чотири порядки перевищує окиснювальну здатність вихідного пероксиду водню. Саме тому система  $UHP-V(OH)_3$  може розглядатися як перспективна основа універсальної деконтамінаційної рецептури для розкладання субстратів-екотоксікантів різної хімічної природи (GB, VX та HD-сполук).

Крім проблеми реакційної здатності деконтамінаційна система повинна мати високу солубілізаційну спорідненість до субстрату, який дезактивується. Аналіз даних табл. 5, де містяться кінетичні параметри розкладання параоксону та метилпаратіону в деконтамінаційних системах № 1 і № 2 при рН 10, вказує на залежність констант міцелярного зв'язування  $K_{HOO^-}$  і  $K_S$  від вмісту в системі борат-аніонів. Збільшення значення  $K_S$ , яке може служити мірою розчинності субстратів у системі, прогнозоване й зрозуміле з точки зору знань щодо впливу електролітичних домішок на міцелярно-каталітичні процеси. Оцінка міцелярних каталітичних ефектів за рівнянням (8) показує, що основним фактором, відповідальним за прискорення розкладання РО та МР у міцелях  $CPCl$ , виступає концентрування реагентів в міцелі ( $F_c=86-131$ , табл. 5).

Кінетичні параметри міцелярного розкладання субстратів (табл. 5), не дозволяють пояснити ефект прискорення реакцій, що спостерігається при використанні гідропериту:  $(k_{obs}/k_w)_{max}=12$  для UHP (система № 1, РО, табл. 5),  $(k_{obs}/k_w)_{max}=9$  для розчину  $H_2O_2$  [28]. Значення констант зв'язування ( $K_{HOO^-}$ ,  $K_S$ ), а також величини  $k_{2M}^{HO}$  (№ 1, табл. 5, РО) практично не відрізняються від аналогічних величин для системи  $H_2O_2$ –СТАВ–ОН [28], (табл. 2). Відомі приклади по-

зитивної дії домішок карбаміду на швидкість міцелярно-каталітичних процесів у присутності СТАВ, як наслідок впровадження молекул карбаміду в структуру міцели [28]. Автори дослідження пропонують, як основну причину міцелярного прискорення в присутності карбаміду розглядати зменшення розміру міцел, а відповідно, й збільшення площі поверхні, на якій відбувається хімічна взаємодія.

Таким чином, проведені кінетичні дослідження дозволяють визначити переваги проведення деконтамінації ФОС у міцелярній системі UHP/(BOH)<sub>3</sub>/CPCI/наноглина:

- додаткове (окрім очікуваного міцелярного) підвищення швидкості розкладення РО та МР за рахунок присутності в деконтамінаційній системі карбаміду та наноглини;

- збільшення розчинності субстратів у міцелярному середовищі за рахунок (BOH)<sub>3</sub> в 1,5 рази (за даними табл. 5);

- універсальний характер обраної деконтамінаційної системи як до агентів VX, GB, GD, що розкладаються переважно за нуклеофільним механізмом, так і до агентів HD, розкладання яких потребує окислювальний механізм дії.

З огляду на сучасні вимоги до деконтамінаційних систем особливу увагу слід звертати на екологічні характеристики компонентів системи, швидкість хімічних перетворень, зручність застосування, термін збереження властивостей та відсутність особливих умов зберігання та застосування.

Порівняння періоду напіврозпаду ( $\tau_{1/2}$ , с) РО та МР у системах № 1–6 (табл. 7) з відомими й застосованими в підрозділах НАТО деконтамінаційними системами (M291 [17], DS2 [1], DF-200 [18]) свідчить про те, що швидкості деконтамінації в досліджених системах є вищими, або не поступаються швидкостям в відомих системах. При цьому запропоновані системи на основі твердого джерела пероксиду водню мають переваги з точки зору екологічної безпеки, технологічності, стабільності.

Аналіз даних табл. 7 дозволяє як оптимальну обрати систему № 5 – UHP/(BOH)<sub>3</sub>/CPCI/Garamite 7303. На перший погляд компоненти системи № 5 не є канцерогенними чи мутагенними речовинами, не впливають на функції відтворення, не володіють кумулятивним та іншим хронічним впливом. Тим не менш, для практичної реалізації результатів дослідження треба здійснити додаткові теоретичні розрахунки *in silico* чи випробування з ендо- та екзотоксичності обраної деконтамінаційної системи як засобу індивідуальної деконтамінації. Саме дослідження з використанням розробленого методу комплексної кількісної оцінки ефективності систем деконтамінації фосфорорганічних сполук з точки зору інтегрального впливу продуктів розщеплення токсичної речовини на організм людини мають бути логічним та перспективним напрямком для впровадження досліджених міцелярних систем як ефективного інструмента знищення фосфорорганічних токсичних сполук [32].

## 7. Висновки

1. На прикладі деконтамінації параоксону та метилпаратіону з твердих поверхонь (металу, тканини, пластику) досліджено методи індивідуального знеза-

раження фосфорорганічних естерів нервово-паралітичної дії. Як дегазаційні системи було вивчено суміші гідропериту, борної кислоти, цетилпіридиній хлориду та монтморилонітової наноглини. Показано, що застосування міцелярної системи разом з наноглинами суттєво підвищує ступінь адсорбції фосфорорганічних субстратів із зараженої поверхні.

2. Встановлено, що у досліджених міцелярних системах зберігається супернуклеофільність НОО--аніону по відношенню до електрофільних субстратів – параоксону та метилпаратіону. Зроблено висновок, що присутність монтморилоніту (натрій- та органомодифікованого) збільшує величину  $\alpha$ -ефекту, як у системах тільки з гідроперитом, так і в системах з активатором борною кислотою.

3. Встановлено ефект прискорення похідними монтморилоніту процесу розкладання фосфорорганічних субстратів в міцелярному середовищі.

4. Параметри швидкості деконтамінації й ступеню розпаду параоксону та метилпаратіону дозволяють рекомендувати досліджені міцелярні системи як перспективні для індивідуальної дезактивації фосфорорганічних сполук.

### **Подяка**

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ держ. реєстр. НДР 0116U004574).

### **Література**

1. Current and emerging strategies for organophosphate decontamination: special focus on hyperstable enzymes / Jacquet P., Daudé D., Bzdrenga J., Masson P., Elias M., Chabrière E. // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. Vol. 23, Issue 9. P. 8200–8218. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6143-1>
2. Balali-Mood M., Saber H. Recent advances in the treatment of organophosphorous poisonings // *Iranian Journal of Medical Sciences*. 2012. Vol. 37, Issue 2. P. 74–91
3. Decontamination of methyl parathion in activated nucleophilic systems based on carbamide peroxisolvate / Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N., Kuzmina G., Zagoriy G., Baula O., Popov A. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6, Issue 10 (90). P. 31–37. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.119495>
4. Development of micellar system for the decontamination of organophosphorus compounds to clean technological equipment / Bessarabov V., Vakhitova L., Kuzmina G., Zagoriy G., Baula O. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 1, Issue 6 (85). P. 42–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.92034>
5. Photo-induced phosphate released from organic phosphorus degradation in deionized and natural water / Liu G., Tang Q., Zhou Y., Cao X., Zhao J., Zhu D. // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2017. Vol. 16, Issue 4. P. 467–475. doi: <https://doi.org/10.1039/c6pp00313c>
6. Insecticide Reproductive Toxicity Profile: Organophosphate, Carbamate and Pyrethroids / Martin-Reina J., Duarte J. A., Cerrillos L., Bautista J. D., Soli-



man M. M. // Journal of Toxins. 2017. Vol. 4, Issue 1. doi: <https://doi.org/10.13188/2328-1723.1000019>

7. Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction // Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons. 2005. 181 p.

8. Decontamination of Chemical Warfare Agents by Photocatalysis / Hirakawa T., Mera N., Sano T., Negishi N., Takeuchi K. // YAKUGAKU ZASSHI. 2009. Vol. 129, Issue 1. P. 71–92. doi: <https://doi.org/10.1248/yakushi.129.71>

9. Iron-montmorillonite clays as active sorbents for the decontamination of hazardous chemical warfare agents / Carniato F., Bisio C., Evangelisti C., Psaro R., Dal Santo V., Costenaro D. et. al. // Dalton Transactions. 2018. Vol. 47, Issue 9. P. 2939–2948. doi: <https://doi.org/10.1039/c7dt03859c>

10. Capoun T., Krykorkova J. Comparison of Selected Methods for Individual Decontamination of Chemical Warfare Agents // Toxics. 2014. Vol. 2, Issue 2. P. 307–326. doi: <https://doi.org/10.3390/toxics2020307>

11. Cabal J. Primary Decontamination of Persons. Chemical Weapons and Protection Against Them. Manus, 2011. P. 162–170.

12. Environmental Fate of Organophosphorus Compounds Related to Chemical Weapons / Davisson M. L., Love A. H., Vance A., Reynolds J. G. Lawrence Livermore National Laboratory, 2005. 23 p. URL: <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/316349.pdf>

13. Affam A. C., Chaudhuri M., Kutty S. R. M. Fenton Treatment of Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution // Journal of Environmental Science and Technology. 2012. Vol. 5, Issue 6. P. 407–418. doi: <https://doi.org/10.3923/jest.2012.407.418>

14. Sahu C., Das A. K. Solvolysis of organophosphorus pesticide parathion with simple and  $\alpha$  nucleophiles: a theoretical study // Journal of Chemical Sciences. 2017. Vol. 129, Issue 8. P. 1301–1317. doi: <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1322-2>

15. Decontamination of Chemical Warfare Agents / Singh B., Prasad G., Pandey K., Danikhel R., Vijayaraghavan R. // Defence Science Journal. 2010. Vol. 60, Issue 4. P. 428–441. doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.60.487>

16. Tuorinsky S. D., Caneva D. C., Sidell F. R. Triage of chemical casualties. Washington DC, 2008. P. 511–526.

17. Decontamination of organophosphorus compounds: towards new alternatives / Poirier L., Jacquet P., Elias M., Daudé D., Chabrière E. // Annales Pharmaceutiques Françaises. 2017. Vol. 75, Issue 3. P. 209–226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pharma.2017.01.004>

18. Tucker M. D., Corporation S. Reduced weight decontamination formulation for neutralization of chemical and biological warfare agents: Pat. No. 8741174 B1 US. No. 10251569; declared: 21.05.2008; published: 03.06.2014. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/5a/a4/ac/ab79110865bcb2/US8741174.pdf>

19. Efficacy of scalp hair decontamination following exposure to vapours of sulphur mustard simulants 2-chloroethyl ethyl sulphide and methyl salicylate / Spian-dore M., Piram A., Lacoste A., Prevost P., Maloni P., Torre F. et. al. // Chemico-

Biological Interactions. 2017. Vol. 267. P. 74–79. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2016.07.018>

20. Degradation of the Pesticide Fenitrothion as Mediated by Cationic Surfactants and  $\alpha$ -Nucleophilic Reagents / Han X., Balakrishnan V. K., vanLoon G. W., Buncel E. // *Langmuir*. 2006. Vol. 22, Issue 21. P. 9009–9017. doi: <https://doi.org/10.1021/la060641t>

21. Penetration and decontamination of americium-241 ex vivo using fresh and frozen pig skin / Tazart A., Bolzinger M. A., Moureau A., Molina T., Couderc S., Angulo J. F. et. al. // *Chemico-Biological Interactions*. 2017. Vol. 267. P. 40–47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2016.05.027>

22. Comparison of skin decontamination efficacy of commercial decontamination products following exposure to VX on human skin / Thors L., Koch M., Wigenstam E., Koch B., Hägglund L., Bucht A. // *Chemico-Biological Interactions*. 2017. Vol. 273. P. 82–89. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2017.06.002>

23. Вахітова Л. М., Бессарабов В. І. Деконтамінаційна композиція для утилізації фосфор- та сіркоорганічних токсичних речовин: Пат. № 115165 UA. № u201609131; заявл. 31.08.2016; опубл. 10.04.2017, Бюл. № 7. URL: <http://uapatents.com/12-115165-dekontaminacijjna-kompoziciya-dlya-utilizaci-fosfor-ta-sirkoorganichnikh-toksichnikh-rechovin.html>

24. Вольнов И. И., Антоновский В. Л. Пероксидные производные и аддукты карбонатов. М.: Наука, 1985. 180 с.

25. Нуклеофильно-окислительные системы на основе пероксида водорода для разложения субстратов-экотоксикантов / Вахитова Л. Н. и др. // *Журнал органической химии*. 2011. Т. 47, Вып. 7. С. 951–960.

26. Popov A. F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxics // *Pure and Applied Chemistry*. 2008. Vol. 80, Issue 7. P. 1381–1397. doi: <https://doi.org/10.1351/pac200880071381>

27. Вахитова Л. Н., Лахтаренко Н. В., Попов А. Ф. Кинетика окисления метилфенилсульфида пероксидом перхлорат-анионами // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2015. Т. 51, № 5. С. 297–302.

28. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Марти-нек К. и др.; ред. К. Л. Мителл. М.: Мир, 1980. 224 с.

29. Decon green / Wagner G. W., Bartram P. W., Procell L. R., Henderson V. D., Yang Y.-C. Report U.S. Army ECBC, ATTN: AMSSB-RRT-CA, 5183 Blackhawk Rd., APG, MD 21010-5424. 2002. 6 p. URL: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a436061.pdf>

30. Реакционная способность системы  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{B}(\text{OH})_3/\text{HO}-$  в процессах разложения 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой и диэтилфосфорной кислот / Садовский Ю. С., Соломойченко Т. Н., Прокопьева Т. М., Пискунова Ж. П., Разумова Н. Г., Панченко Б. В., Попов А. Ф. // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2012. Т. 48, № 3. С. 152–158.

31. Пероксисольваты карбамида и карбоната натрия в реакциях нуклеофильного расщепления параоксона / Вахитова Л. Н. и др. // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2011. Т. 47, № 1. С. 217–223.

32. Розробка методу оцінки ефективності деконтамінації фосфорорганічних сполук / Бессарабов В. І., Вахітова Л. М., Кузьміна Г. І., Баула О. П., Лісовий В. М., Здерко Н. П. // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. 2018. № 5. С. 114–122. doi: <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2018.5.13>